

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-220668
(43)Date of publication of application : 09.08.2002

(51)Int.CI. C23C 16/26
H01L 21/312

(21)Application number : 2001-341576 (71)Applicant : DAIKIN IND LTD
(22)Date of filing : 07.11.2001 (72)Inventor : NAKAMURA SHINGO
ITANO MITSUSHI
AOYAMA HIROICHI

(30)Priority
Priority number : 2000341109 Priority date : 08.11.2000 Priority country : JP

(54) FILM FORMING GAS AND PLASMA FILM-FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form an insulating interlayer consisting of a fluorocarbon polymer film of which the film density is controlled.

SOLUTION: This film forming gas has 1 or more double bonds or one triple bond, and this plasma film-forming method includes using the film forming gas.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-220668

(P2002-220668A)

(43) 公開日 平成14年8月9日 (2002.8.9)

(51) Int.Cl.
C 23 C 16/26
H 01 L 21/312

識別記号

F I
C 23 C 16/26
H 01 L 21/312

テマコト[®] (参考)
4 K 0 3 0
A 5 F 0 5 8

審査請求 未請求 請求項の数22 O.L. (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-341576(P2001-341576)
(22) 出願日 平成13年11月7日 (2001.11.7)
(31) 優先権主張番号 特願2000-341109(P2000-341109)
(32) 優先日 平成12年11月8日 (2000.11.8)
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000002853
ダイキン工業株式会社
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
梅田センタービル
(72) 発明者 中村 新吾
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内
(72) 発明者 板野 充司
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内
(74) 代理人 100065215
弁理士 三枝 英二 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成膜ガスおよびプラズマ成膜方法

(57) 【要約】

【課題】 膜密度を制御してフルオロカーボンポリマー膜からなる層間絶縁膜を形成する。

【解決手段】 二重結合を1以上、または三重結合を1つ有する成膜ガスおよび該成膜ガスを用いたプラズマ成膜方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1) :

 $Rf_1=CF_3CF$

(Rf_1 は CF_3CF , CF_3CH または CF_3 を示し、XおよびYは、同一又は異なって F , Cl , Br , I , H または $C_nF_nH_l$ ($a=1\sim 4$, $b=0\sim 9$, $c=0\sim 9$, $d+c=2a+1$)を示す。)で表される少なくとも1種以上のガスを含む成膜ガス。

【請求項2】一般式(2) :

 $Rf_2=C(C_dF_{d+1})(C_eF_{e+1})$

(Rf_2 は CF_3CF あるいは CF_2 , d , e は同一又は異なって0, 1, 2または3を示す。 $d+e<5$)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種以上のガスを含む請求項1に記載の成膜ガス。

【請求項3】 $CF_3CF=CFCF_3$, $CF_3CF=CFCF_2CF_3$ 及び $CF_3CF=C(CF_3)CF_3$ からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む請求項2に記載の成膜ガス。

【請求項4】二重結合を二つ有する一般式(3) :

 $C_nF_nH_l$

($f=4\sim 7$, $g=1\sim 12$, $h=0\sim 11$, $g+h=2f-2$ を示す。)で表される化合物を少なくとも1種含む成膜ガス。

【請求項5】(1)(1) パーフロロメチル基 CF_3 -を有しない二重結合を二つ持つ化合物 ($CF_2=CFCF=CF_2$, $CF_2=CF$, $CF_2=CF_2$, $CF_2=CFCF_2$, $CF_2=CFCF_2CF_2$, $CF_2=CF=CF_2$) ;

(2) 二重結合に直接結合した CF_3CF 部分と二重結合二つ持つ化合物 ($CF_3CF=CFCF=CF_2$, $CF_3CF=CFCF=CFCF_3$, $CF_2=CFCF_2CF=CFCF_3$, $CF_3CF=C(CF_3)CF=CF_2$) ;

(3) 主鎖から分岐したパーフロロメチル基 CF_3 -を有する二重結合を二つ持つ化合物 ($CF_2=C(C(F_3))CF=CF_2$, $CF_2=C(C(F_3))C(C(F_3))CF=CF_2$, $CF_2=CFCF(C(F_3))CF=CF_2$, $CF_2=CFCF_2C(C(F_3))=CF_2$, $CF_2=CFCF=C(C(F_3))_2$) ; 及び

(4) パーフロロメチル基 CF_3 -よりも大きい基($C_nH_{n+1}-$; $n>1$)を有する二重結合を二つ持つ化合物 ($CF_3CF_2CF=CFCF_2$, $CF_2=C(C(F_2)CF_3)CF=CF_2$) からなる群から選ばれる少なくとも1種以上のガスを含む請求項4に記載の成膜ガス。

【請求項6】一般式(4) :

 $CF_3C\equiv CZ$

(Zは F , I , H または $C_nF_nH_l$ ($i=1\sim 4$, $j=0\sim 9$, $k=0\sim 9$, $j+k=2i+1$)を示す。)で表される化合物を少なくとも1種以上のガスを含む成膜ガス。

【請求項7】 $CF_3C\equiv CCF_3$, $CF_3C\equiv CF$ 及び $CF_3C\equiv CCF_2CF_3$ からなる群から選ばれる少なくとも1種のガスを含む請求項6に記載の成膜ガス。

【請求項8】請求項1～3のいずれかに記載のガスの少なくとも1種と請求項4または5に記載のガスの少なくとも1種を含む成膜ガス。

【請求項9】請求項1～3のいずれかに記載のガスの少なくとも1種と請求項6または7に記載のガスの少なくとも1種を含む成膜ガス。

【請求項10】請求項4または5に記載のガスの少なく

とも1種と請求項6または7に記載のガスの少なくとも1種を含む成膜ガス。

【請求項11】 $c-C_nF_n$, $CF_3CF=CF_2$, $CF_2=CFCF=CF_2$, $c-C_nF_n$ からなる群から選ばれる少なくとも1種をさらに含む請求項1～3のいずれかに記載の成膜ガス。

【請求項12】 $c-C_nF_n$, $CF_3CF=CF_2$, $CF_2=CFCF=CF_2$, $c-C_nF_n$ からなる群から選ばれる少なくとも1種をさらに含む請求項4～5のいずれかに記載の成膜ガス。

【請求項13】 $c-C_nF_n$, $CF_3CF=CF_2$, $CF_2=CFCF=CF_2$, $c-C_nF_n$ からなる群から選ばれる少なくとも1種をさらに含む請求項6～7のいずれかに記載の成膜ガス。

【請求項14】 $c-C_nF_n$, $CF_3CF=CF_2$, $CF_2=CFCF=CF_2$, $c-C_nF_n$, $CF_3CF=CFCF=CF_2$, $CF_3CF=CFCF_3$, $CF_3C\equiv CF_3$ からなる少なくとも1種以上のガスを含む成膜ガス。

【請求項15】 $CF_3=CFCF=CF_2$, $CF_3CF=CFCF=CF_2$, $CF_3CF=CF_2$, $CF_3CF=CFCF_3$, $CF_3C\equiv CF_3$ からなる少なくとも1種以上のガスを含む成膜ガス。

【請求項16】さらに希ガス、不活性ガス、 NH_3 , H_2 、炭化水素、 O_2 、含酸素化合物、ハロゲン化合物、HFC(Hydrofluorocarbon)及び、単結合及び二重結合を持つPFC(perfluorocarbon)ガスからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む請求項1～13のいずれかに記載の成膜ガス。

【請求項17】さらに He , Ne , Ar , Xe , Kr からなる群から選ばれる希ガス、 N_2 からなる不活性ガス、 NH_3 , H_2 , C

H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_8 , C_5H_8 などからなる炭化水素、 O_2 , CO , CO_2 , $(CF_3)_2C=O$, CF_3CFOCF_2 , CF_3OCF_3 などからなる含酸素化合物、 CF_3I , CF_3CF_2I , $(CF_3)_2CFI$, $CF_3CF_2CF_2I$, CF_3Br , CF_3CF_2Br , $(CF_3)_2CFBr$, $CF_3CF_2CF_2Br$, CF_2Cl , CF_3CF_2Cl , $(CF_3)_2CFCl$, $CF_3CF_2CF_2Cl$, $CF_2=CFI$, C , $F_2=CFCI$, $CF_2=CFBr$, $CF_2=CI_2$, $CF_2=CCl_2$, $CF_2=CBr_2$ などからなるハロゲン化合物、 CH_2F_2 , CHF_3 , CH_2CH_2F , CF_3CH_3 , CH_2FOH , $CF_2=CHF$, $CHF=CHF$, $CH_2=CF_2$, $CF_2=CHF$, $CF_3CH=CF_2$, $CH_3CF=CH_2$ などからなるHFC(Hydrofluorocarbon)及び、 $CF_2=CF_2$, CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_{10} , $c-C_nF_n$, $c-C_nF_n$ などからなる単結合及び二重結合を持つPFC(perfluorocarbon)ガスからなる群から選ばれる少なくとも1種のガスを含む請求項1～13のいずれかに記載の成膜ガス。

【請求項18】請求項1～15のいずれかに記載の成膜ガスのガスプラズマで、フルオロカーボンポリマー膜を成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。

【請求項19】請求項1～15のいずれかに記載の成膜ガスのガスプラズマで、フルオロカーボンポリマー膜の密度を調整して成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。

【請求項20】請求項16～17のいずれかに記載の成膜ガスのガスプラズマで、フルオロカーボンポリマー膜を成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。

【請求項21】請求項16～17のいずれかに記載の成膜ガスのガスプラズマで、フルオロカーボンポリマー膜の密度を調整して成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。

【請求項22】請求項18～21のいずれかに記載のプラズマ成膜方法により得ることができるフルオロカーボンポリマー膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体デバイスの層間絶縁膜、有機ELデバイスおよびバイオセンサーデバイスのセンサーの保護膜などに使用することができるフルオロカーボンポリマー膜をプラズマ処理することにより形成するための成膜ガス及びプラズマ成膜方法に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】半導体デバイスの微細化とともに、多層配線技術が重要になってきた。その多層配線構造においては、あるメタル配線と別のメタル配線を分離する層間絶縁膜と呼ばれる膜が使用される。近年ではデバイスの高速化のために、配線構造におけるRC遅延要素の低減が求められている。メタル配線の抵抗を低減するためにAl配線からCu配線への変更が進み、層間絶縁膜では、配線間および層間の容量を減らすため、low-k膜とよばれる比誘電率の低い絶縁材料が導入され始めた。

【0003】従来、層間絶縁膜としてSiO₂が使用されてきたが、比誘電率は4.0と高い。デザインルール0.18μm以下のデバイスでは、SiO₂ではCu配線の利点を生かせないため、層間絶縁膜として低誘電率（low-k）膜を導入することは必須となる。フルオロカーボンポリマー膜は比誘電率2.5前後と低く、次世代の層間絶縁膜の材料のひとつとして有望である。しかし、従来の成膜ガスは温室効果が高く、地球環境に与える影響が大きかった。

【0004】また、これらのフルオロカーボンポリマー膜は、半導体デバイスの層間絶縁膜に限らず、有機ELデバイス、バイオセンサーデバイス、マイクロマシンなどの保護膜としても使用できる。この保護膜は前述の用途以外にも、撥水性、撥油性、透明性、低誘電率などフッ素系ポリマーの特性を必要とする部位に使用できる。

【0005】本発明は、地球温暖化の影響が非常に小さい成膜ガスをプラズマ処理して、膜密度を制御してフルオロカーボンポリマー膜からなる層間絶縁膜および多種のデバイスや機械部品の保護膜などを形成すること目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、半導体デバイスの層間絶縁膜、有機ELデバイス、バイオセンサーデバイス、マイクロマシンなどの保護膜ほかに使用することができるフルオロカーボンポリマー膜をプラズマ処理

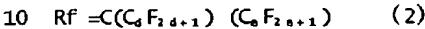
することにより形成するための成膜ガス及びプラズマ成膜方法を提供するものである。

項1. 一般式(1) :



(RfhはCF₃, CF, CF₂, CHまたはCF₂を示し、XおよびYは、同一又は異なってF, Cl, Br, I, HまたはC_aF_bH_c (a=1-4, b=0-9, c=0-9, b+c=2a+1)を示す。) で表される少なくとも1種以上のガスを含む成膜ガス。

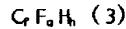
項2. 一般式(2) :



(RfはCF₃, CFあるいはCF₂, d, eは同一又は異なって0, 1, 2または3を示す。d+e<5) で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種以上のガスを含む項1に記載の成膜ガス。

項3. CF₃, CF=CFCF₃, CF, CF=CFCF₂, CF, 及びCF₃, CF=CC(F₃)CF, からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む項2に記載の成膜ガス。

項4. 二重結合を二つ有する一般式(3) :



20 (f=4-7, g=1-12, h=0-11, g+h=2f-2を示す。) で表される化合物を少なくとも1種含む成膜ガス。

項5. (1) パーフロロメチル基CF₃-を有しない二重結合を二つ持つ化合物 (CF₂=CFCF=CF₂, CF₂=CFCF₂, CF=CF₂, C=CF₂, CF=CFCF₃, CF, CF=CF₂) :

(2) 二重結合に直接結合したCF₃, CF部分と二重結合二つ持つ化合物 (CF₃, CF=CFCF=CF₂, CF, CF=CF=CF=CF₃, CF₂=CFCF₂, CF=CFCF₃, CF, CF=C(C(F₃)CF=CF₂) :

(3) 主鎖から分岐したパーフロロメチル基CF₃-を有する二重結合を二つ持つ化合物 (CF₂=C(C(F₃)CF=CF₂, CF₂=C(C(F₃)C(C(F₃)=CF₂, CF₂=CFCF(C(F₃)CF=CF₂, CF₂=CFCF₂C(C(F₃)=CF₂, CF₂=CFCF=C(C(F₃)₂) ; 及び

(4) パーフロロメチル基CF₃-よりも大きい基を有する二重結合を二つ持つ化合物 (CF₃, CF₂, CF=CFCF=CF₂, CF₂=C(C(F₂, CF₃)CF=CF₂) からなる群から選ばれる少なくとも1種以上のガスを含む項4に記載の成膜ガス。

項6. 一般式(4) :



(ZはF, I, HまたはC_iF_jH_k (i=1-4, j=0-9, k=0-9, j+k=2i+1)を示す。) で表される化合物を少なくとも1種以上ガスを含む成膜ガス。

項7. CF₃C≡CCF₃, CF₃C≡CF及びCF₃C≡CCF₂, CF₃からなる群から選ばれる少なくとも1種のガスを含む項6に記載の成膜ガス。

項8. 項1～3のいずれかに記載のガスの少なくとも1種と項4または5に記載のガスの少なくとも1種を含む成膜ガス。

項9. 項1～3のいずれかに記載のガスの少なくとも1種と項6または7に記載のガスの少なくとも1種を含む成膜ガス。

50 項10. 項4または5に記載のガスの少なくとも1種

と項6または7に記載のガスの少なくとも1種を含む成膜ガス。

項11. $c-C_4F_8$ 、 $CF_3CF=CF_2$ 、 $CF_2=CFCF=CF_2$ 、 $c-C_5F_{10}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種をさらに含む項1～3のいずれかに記載の成膜ガス。

項12. $c-C_4F_8$ 、 $CF_3CF=CF_2$ 、 $CF_2=CFCF=CF_2$ 、 $c-C_5F_{10}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種をさらに含む項4～5のいずれかに記載の成膜ガス。

項13. $c-C_4F_8$ 、 $CF_3CF=CF_2$ 、 $CF_2=CFCF=CF_2$ 、 $c-C_5F_{10}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種をさらに含む項6～7のいずれかに記載の成膜ガス。

項14. $c-C_4F_8$ 、 $CF_3CF=CF_2$ 、 $CF_2=CFCF=CF_2$ 、 $c-C_5F_{10}$ 、 $CF_2=CFCF=CF_2$ 、 $CF_3CF=CFCF=CF_2$ 、 $CF_3CF=CF_2$ 、 $CF_3C=F=CF_2$ からなる少なくとも1種以上のガスをさらに含む成膜ガス。

項15. $CF_2=CFCF=CF_2$ 、 $CF_3CF=CFCF=CF_2$ 、 $CF_3CF=C$
 F_2 、 $CF_3CF=CFCF_2$ からなる少なくとも1種以上のガスを含む成膜ガス。

項16. さらに希ガス、不活性ガス、 NH_3 、 H_2 、炭化水素、 O_2 、含酸素化合物、ハロゲン化合物、HFC(Hydrofluorocarbon)及び、単結合及び二重結合を持つPFC(perfluorocarbon)ガスからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む項1～13のいずれかに記載の成膜ガス。

項17. さらにHe、Ne、Ar、Xe、Krからなる群から選ばれる希ガス、 N_2 からなる不活性ガス、 NH_3 、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_2H_4 、 C_3H_6 などからなる炭化水素、 O_2 、 CO 、 CO_2 、 $(CF_3)_2C=O$ 、 CF_3CFOCF_2 、 CF_3OCF_3 などからなる含酸素化合物、 CF_3I 、 CF_3CF_2I 、 $(CF_3)_2CFI$ 、 CF_3CF_2CF 、 I 、 CF_3Br 、 CF_3CF_2Br 、 $(CF_3)_2CFBr$ 、 $CF_3CF_2CF_2Br$ 、 CF_3Cl 、 CF_3CF_2Cl 、 $(CF_3)_2CFCl$ 、 $CF_3CF_2CF_2Cl$ 、 $CF_2=CFI$ 、 $CF_2=CFCI$ 、 $CF_2=CFBr$ 、 $CF_2=CI_2$ 、 $CF_2=CCl_2$ 、 $CF_2=CBr_2$ などからなるハロゲン化合物、 CH_2F_2 、 CHF_3 、 CHF_2 、 CF_3CHF_2 、 CHF_2CHF_2 、 CF_3CH_2F 、 CH_2FCH_2F 、 $CF_2=CHF$ 、 $CH_2=CHF$ 、 $CH_2=CF_2$ 、 $CH_2=CH_2$ などからなるHFC(Hydrofluorocarbon)及び、 $CF_2=CF_2$ 、 CF_1 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_{10} 、 $c-C_4F_8$ 、 $c-C_5F_{10}$ などからなる単結合及び二重結合を持つPFC(perfluorocarbon)ガスからなる群から選ばれる少なくとも1種のガスを含む項1～13のいずれかに記載の成膜ガス。

項18. 項1～15のいずれかに記載の成膜ガスのガスプラズマで、フルオロカーボンポリマー膜を成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。

項19. 項1～15のいずれかに記載の成膜ガスのガスプラズマで、フルオロカーボンポリマー膜の密度を調整して成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。

項20. 項16～17のいずれかに記載の成膜ガスのガスプラズマで、フルオロカーボンポリマー膜を成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。

項21. 項16～17のいずれかに記載の成膜ガスのガスプラズマで、フルオロカーボンポリマー膜の密度を

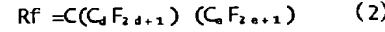
調整して成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。項22. 項18～21のいずれかに記載のプラズマ成膜方法により得ることができるフルオロカーボンポリマー膜。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明で使用する成膜ガスは、好みしくは一般式(1)：

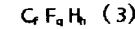


(Rf_h は CF_3 、 CF 、 CF_2 、 CH または CF_2 を示し、 X および Y は、同一又は異なって F 、 Cl 、 Br 、 I 、 H または $C_aF_bH_c$ ($a=1\sim 4$ 、 $b=0\sim 9$, $c=0\sim 9$, $b+c=2a+1$)を示す。)で表される少なくとも1種以上のガスを含む成膜ガス、より好みしくは一般式(2)：



(Rf は CF_3 、 CF あるいは CF_2 、 d 、 e は同一又は異なって0、1、2または3を示す。 $d+e<5$)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種以上のガスを含む成膜ガス、特に好みしくは $CF_3CF=CFCF_3$ 、 $CF_3CF=CFCF_2C$
 F_3 、 $CF_3CF=C(C(F_3))CF_3$ の少なくとも一種を含む成膜ガスである。

【0008】さらに、本発明で使用する成膜ガスは、二重結合を二つ有する一般式(3)：



($f=4\sim 7$ 、 $g=1\sim 12$ 、 $h=0\sim 11$ 、 $g+h=2f-2$ を示す。)で表される化合物を少なくとも1種含む成膜ガス、好みしくは(1)バーフロロメチル基 CF_3- を有しない二重結合を二つ持つ化合物(例えば $CF_2=CFCF=CF_2$ 、 $CF_2=CFCF_2CF=CF_2$ 、 $CF_2=CFCF_2CF_2CF=CF_2$)、(2)二重結合に直接結合した CF 、 C 部分と二重結合を二つ持つ化合物(例えば、 $CF_2=CF=CF_2$ 、 $CF_3CF=CFCF=CF_3$ 、 $CF_2=CFCF_2CF=CF_3$ 、 $CF_3CF=C(C(F_3))CF=CF_2$)、(3)主鎖から分岐したバーフロロメチル基 CF_3- を有する二重結合を二つ持つ化合物(例えば、 $CF_2=C(C(F_3))CF=CF_2$ 、 $CF_2=C(C(F_3))C(C(F_3))=CF_2$ 、 $CF_2=CFCF=C(C(F_3))CF=CF_2$ 、 $CF_2=CFCF_2C(C(F_3))=CF_2$ 、 $CF_2=CFCF=C(C(F_3))_2$)、及び、(4)バーフロロメチル基 CF_3- よりも大きい基を有する二重結合を二つ持つ化合物(例えば、 $CF_2=CF=CF_2$ 、 $CF_2=C(C(F_3)CF=CF_2$)からなる群から選ばれる少なくとも1種以上のガスを含む成膜ガスを含む。

【0009】さらにまた、本発明において、好みしくは一般式(4)：



(Zは F 、 I 、 H または $C_iF_jH_k$ ($i=1\sim 4$ 、 $j=0\sim 9$ 、 $k=0\sim 9$ 、 $j+k=2i+1$)を示す。)で表される化合物を少なくとも1種以上のガスを含む成膜ガス、特に好みしくは、 $CF_3C\equiv CC$
 F_3 、 $CF_3C\equiv CF$ 、 $CF_3C\equiv CCF_2CF_3$ を少なくとも1種以上のガスを含む成膜ガスである。

【0010】該成膜ガスは、①二重結合を一つ有する分子構造、②単結合を介して二重結合を二つ有する分子構造、③三重結合を有する分子構造を持つガスに分類でき

る。以下にこれらの特徴を述べる。

【0011】二重結合を一つ有する分子構造を持つ成膜ガス、特にCF₃CF、CF₂部分を有するものは、高密度で平坦なフルオロカーボンポリマー膜を形成する特徴を持っている。

【0012】単結合を介して二重結合を二つ有する分子構造を持つ成膜ガスでは、密度の小さいフルオロカーボンポリマー膜を形成する。ただし、CF₃CF部分を有するとその成膜密度は多少高くなる。

【0013】三重結合を有する分子構造を持つガスでは、CF₃C部分に由来する密度が高く平坦な膜の性質とC≡Cに由来する炭素濃度の大きい硬い膜の両方の性質を併せ持ったフルオロカーボンポリマー膜を形成する。

【0014】これらの①～④の3種類の成膜ガスを単独あるいは混合して使用することにより、表面の粗さや膜の密度を制御したフルオロカーボンポリマー膜を形成できる。

【0015】表面の粗さの小さい膜ほど微細なパターンへの埋め込み性が優れている。また、膜密度の制御により比誘電率をコントロールすることもできる。例えば、①及び/又は③のガスを使用し微細なパターンへの埋め込み堆積を行った後、②及び又④のガスを使用して密度が小さく硬い膜を形成する事により、膜質の硬い低誘電率膜を形成する事ができる。これに限らず、用途や形状に応じた成膜が可能である。

【0016】これらの成膜ガスの特徴の詳細を以下に示す。

【0017】① 二重結合を一つ有する分子構造をもつフルオロカーボン系の成膜ガスでは、プラズマ中で、二重結合が解離しやすい。二重結合の両端に結合していたフラグメントからラジカルを生じやすい。このラジカルにより、密度の高い平坦なフルオロカーボンポリマー膜を形成することができる。特に、CF₃CF=のような構造を持つ分子、例えば、CF₃CF=CFCF₃ではc-C₄F₉よりもフルオロカーボン膜の平坦性も2倍以上向上し、膜密度も1n mあたり1.1倍高い。これらはCF₃CFフラグメントと結合力の弱い二重結合で構成する構造の分子から、高分子ラジカルが少なく、CF₃CFに由来するラジカルが密度の高い平坦なフルオロカーボンを形成することを意味している。この様に、二重結合を持ち特にCF₃CFを有するフルオロカーボン系の成膜ガスは、高密度で平坦な膜を形成する特徴を持っている。

【0018】② 単結合を介して二重結合を二つ有する分子構造をもつフルオロカーボン系の成膜ガスでは、分子中の二重結合は安定である。そのため、プラズマ中でも容易に解離せず、プラズマの電子温度を高くる傾向がある。この様なプラズマ中で、例えば、CF₂=CFCF=C F₂、CF₃CF=CFCF=CF₂などの二つの二重結合のいずれかの結合が切れる、ひとつの小さいフラグメントCF₂、CF₃CFは、電子温度が高いため、解離が進行してCF⁺イオン

を生じやすい。ただし、CF₃CFからはCF₃⁺が多く発生する。もう一つのフラグメントは二重結合を持っているので安定化し大きなフラグメントのまま存在しやすい。例えば、CF₂=CFCF=CF₂では左右対称な二重結合なのでCF₂とCFCF=CF₂に解離し、CF₃CF=CFCF=CF₂は非対称であるので、CF₃CF=CFCFとCF₂あるいはCF₃CFとCFCF=CF₂に解離する。このとき生じる比較的大きなフラグメントCF₃CF=CF₂、CFCF=CF₂は、これらに由来する比較的大きな、例えばCF₃CF=CFCF、CFCF=CF₂のようなラジカルを生じる。これらのラジカルは構造上大きく、成膜中に堆積するフルオロカーボンポリマー膜は立体構造を形成しやすい。そのため堆積したフルオロカーボンポリマー膜は、粗く密度の小さい膜になる。

【0019】このような知見は、二重結合を二つ有する成膜ガスを用いたフルオロカーボンポリマー膜の形成の制御に役立つ。本発明で示した二重結合を二つ有する成膜ガスの主なものを例に挙げて大きく以下の四つに分類した。

20 (1) パーフロロメチル基-CF₃を有しない二重結合を二つ持つ化合物

CF₂=CFCF=CF₂、CF₂=CFCF₂ CF=CF₂、CF₂=CFCF₂ CF=CF₂などが例示される。

(2) 二重結合に直接結合したCF₃CF部分を有する二重結合を二つ持つ化合物

CF₃CF=CFCF=CF₂、CF₃CF=CFCF=CF₃、CF₃CF=CFCF₂ CF=CFCF₃、CF₃CF=C(CF₃)CF=CF₂などが例示される。

(3) 主鎖から分岐したパーフロロメチル基-CF₃を有する二重結合を二つ持つ化合物

CF₂=C(CF₃)CF=CF₂、CF₂=C(CF₃)C(CF₃)=CF₂、CF₂=CFCF(CF₃)=CF₂、CF₂=CFCF=C(CF₃)₂などが例示される。

(4) パーフロロメチル基-CF₃よりも大きい基を有する二重結合を二つ持つ化合物

CF₃CF₂CF=CFCF=CF₂、CF₂=C(CF₃CF₃)CF=CF₂などが例示される。

【0020】(1)のパーフロロメチル基-CF₃を有しない二重結合を二つ持つ化合物は、上述のように、CFCF=CF₂由来する高分子ラジカル(骨格の炭素が3個以上のラジカル)による密度の低いフルオロカーボンポリマー膜を形成する。すなわち、分子を大きくし、CF₂=CFCF₂ CF=CF₂、CF₂=CFCF₂ CF₂ CF=CF₂を成膜ガスに用いると、フルオロカーボンポリマー膜はさらに密度の低い膜を形成する。

【0021】(2)の二重結合に直接結合したCF₃CF部分を有する二重結合を二つ持つ化合物でも、上述のように、これらのラジカルは構造上大きく、成膜中に堆積するフルオロカーボンポリマー膜は立体構造を形成しやすい。そのため堆積したフルオロカーボンポリマー膜は、粗く密度の小さい膜になる。しかし、CF₃CFフラグメントからは先に示したように、CF₃CFフラグメントに由来する

50 ラジカルにより密度の高いフルオロカーボンポリマー膜

を堆積させる。分子中にCF₃CF₂フラグメントを有する数により隙密度を制御できる。

〔0022〕(3)の主鎖から分岐したパーフロロメチル基-CF₃を有する二重結合を二つ持つ化合物では、枝分かれしているので、さらに大きな立体構造をもつラジカルを発生し、より密度の低いフルオロカーボンポリマー膜を形成する。

〔0023〕(4)のバーフロメチル基-CF₃よりも大きい基を有する二重結合を二つ持つ化合物では高分子ラジカルにより密度は中程度のフルオロカーボンポリマー膜を形成する。

【0024】③ 三重結合を有する分子構造を持つフルオロカーボン系の成膜ガスでは、特に好ましい該成膜ガス、例えば、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ のプラズマでは、 CF_3^+ イオンと CF_3C および $\text{C}\equiv\text{C}$ フラグメントから発生する低分子のラジカルをそれぞれ多く含んでいる。 CF_3C フラグメントから発生するラジカルは密度の高い平坦なフルオロカーボンポリマー膜を形成し、 $\text{C}\equiv\text{C}$ フラグメントから発生するラジカルは炭素成分の多い硬いフルオロカーボンポリマー膜を形成する。これらのラジカルにより形成されたフルオロカーボンポリマー膜は、密度が高い性質と炭素成分が多く硬い性質の両方を併せ持った膜となる。

【0025】本発明の成膜ガスにおいて、分子中に水素(H)やメチル基(-CH₃)を含む本発明の成膜ガスは、プラズマ中で発生したHがフッ素FをHFとして除去し、炭素濃度の高いフルオロカーボン膜を形成する。また、Hを含んだガスは分子量が小さいため、プラズマCVD装置にガスとして供給しやすい利点もある。Hを含むことにより、被堆積面との密着性も良くなる。フルオロカーボン分子中のフッ素が、臭素、ヨウ素などと置換された化合物では、フルオロカーボン分子中のフッ素を、塩素、臭素、ヨウ素に置換することにより、結合が弱くなるので高い電子密度と低い電子温度のプラズマを発生しやすくなる。電子密度が高いほどラジカル量が多くなり、電子温度が低く抑えられると過剰な解離を抑制でき、成膜に必要なCF₂ラジカルや高分子ラジカルなどを得やすくなる。この様な効果が最も大きいのがヨウ素である。しかし、分子量が大きくなるので、ガスとして供給しにくくならない程度の量を置換するのが望ましい。この種の置換は低分子の成膜ガスにおいて有効である。

【0026】本発明の一般式(1)：

$$Rfh=XY \quad (1)$$

(式中、 Rf_1 、 X 、 Y は前記に定義されたとおりである。)で表される成膜ガスとしては、具体的には、 $CF_3C=FCFCF_3$ 、 $CF_3CF=CF_2$ 、 $CF_3CF=C(CF_3)_2$ 、 $CF_3CF=C(C_2F_5)_2$ 、 $CF_3CF=C(C_3F_7)_2$ 、 $CF_3CF=C(CF_3)(C_3F_7)$ 、 $CF_3CF=C(C_2F_5)(C_3F_7)$ 、 $CF_3CF=C(CF_3)(C_2F_5)$ 、 $CF_3CF=CFC_2F_3$ 、 $CF_3CF=CFC_3F_7$ 、 $CF_3CF=CFCl$ 、 $CF_3CF=CClCF_3$ 、 $CF_3CF=CBrC_3F_7$ 、 $CF_3CF=CFBr$ 、 $CF_3CF=CFI$ 、 $CF_3CF=CICF_3$ 、 $CF_3CF=CH_2$ 、 $CF_3CF=CHF$ 、 $CF_3CF=CHCF_3$ 、 $CF_3CF=CHC_2F_5$ 、 $CF_3CF=CHCl$

C₃F₇、CF₃CF=CCHF₂CF₃、CF₃CF=CCHF₂C₂F₅、CF₃CF=CCHF₂
 C₃F₇、CF₃CF=CCH₂FCF₃、CF₃CF=CCH₂FC₂F₅、CF₃CF=CCH₂F
 C₃F₇、CF₃CF=CCH₃F、CF₃CF=CCH₃CF₃、CF₃CF=CCH₃C₂F₅、
 CF₃CF=CCH₃C₃F₇、CF₃CF=CCHFCF₃F、CF₃CF=CCHFCF₃CF₃、
 CF₃CF=CCHFCF₃C₂F₅、CF₃CF=CCHFCF₃C₃F₇、CF₃CF=CCF₂CH
 F₂、CF₃CF=CCF₂CHF₂CF₃、CF₃CF=CCF₂CHF₂C₂F₅、CF₃CH=C
 FCF₃、CF₃CH=C(CF₃)₂、CF₃CH=C(C₂F₅)₂、CF₃CH=C(C₃F₇)₂、
 CF₃CH=C(CF₃)(C₂F₅)、CF₃CH=C(C₂F₅)(C₃F₇)、CF₃CH=C
 C(CF₃)(C₂F₅)、CF₃CH=CFC₂F₅、CF₃CH=CFC₂F₇、CF₃CH=CFC₂
 10 CF₃CH=CFC₂F₅、CF₃CH=CFC₂F₇、CF₃CH=CCBrCF₃、CF₃CH=CFB_r、CF₃CH=CFI
 CF₃CH=CICF₃、CF₃CH=CH₂、CF₃CH=CHF、CF₃CH=CHCF₃、CF₃CH=CHC
 F₂、CF₃CH=CHC₂F₅、CF₃CH=CHC₃F₇、CF₃CH=CCHF₂CF₃、CF₃
 CH=CCHF₂C₂F₅、CF₃CH=CCHF₂C₃F₇、CF₃CH=CCH₂FCF₃、CF₃
 CH=CCH₂FC₂F₅、CF₃CH=CCH₂FC₃F₇、CF₃CH=CCH₂FC₂F₅、CF₃
 CH=CCH₃CF₃、CF₃CH=CCH₃C₂F₅、CF₃CH=CCH₃C₃F₇、CF₃CH=CCH₃
 FCF₃、CF₃CH=CCHFCF₃CF₃、CF₃CH=CCHFCF₃C₂F₅、CF₃CH=C
 CCHFCF₃C₃F₇、CF₃CH=CCF₂CHF₂、CF₃CH=CCF₂CHF₂CF₃、CF₃
 ,CH=CCF₃CHF₂C₂F₅、が例示される。本発明の一般式

(2) :

20 Rf = C(C_d F_{2d+1}) (C_e F_{2e+1}) (2)
 (式中、Rf、d、eは前記に定義されたとおりである。)
 で表される成膜ガスとしては、具体的には、CF, CF=CFCF₃, CF₃CF=CF₂, CF₃CF=CFCF₃, F₅, CF₃CF=CFCF₃, F₇, CF₃CF=C(CF₃)₂, CF₃CF=C(CF₃) (C₂F₅), CF₃CF=C(CF₃) (C₃F₇), CF₃CF=C(C₂F₅)₂, CF₃CF=C(C₂F₅) (C₃F₇), CF₃CF=C(C₃F₇)₂, CF₃CF=CH₂, CF₃CF=CHF, CF₃CF=CHCF₃, CF₃CF=CHC₂F₅, CF₃CF=CHC₃F₇, CF₃CF=CC₃H₈, CF₃CF=CC₃H₈C₂F₅, CF₃CF=CC₃H₈C₃F₇, CF₃CF=CC₂H₅F, CF₃CF=CC₂H₅CF₃, CF₃CF=CC₂H₅C₂F₅, CF₃CF=CC₂H₅C₃F₇, CF₃CF=CC₂H₅C₅F₁₁, CF₃CF=CC₂H₅C₇F₁₃, CF₃CF=CC₂H₅C₉F₁₅, CF₃CF=CC₂H₅C₁₁F₁₇, CF₃CF=CC₂H₅C₁₃F₁₉, CF₃CF=CC₂H₅C₁₅F₂₁, CF₃CF=CC₂H₅C₁₇F₂₃, CF₃CF=CC₂H₅C₁₉F₂₅, CF₃CF=CC₂H₅C₂₁F₂₇, CF₃CF=CC₂H₅C₂₃F₂₉, CF₃CF=CC₂H₅C₂₅F₃₁, CF₃CF=CC₂H₅C₂₇F₃₃, CF₃CF=CC₂H₅C₂₉F₃₅, CF₃CF=CC₂H₅C₃₁F₃₇, CF₃CF=CC₂H₅C₃₃F₃₉, CF₃CF=CC₂H₅C₃₅F₄₁, CF₃CF=CC₂H₅C₃₇F₄₃, CF₃CF=CC₂H₅C₃₉F₄₅, CF₃CF=CC₂H₅C₄₁F₄₇, CF₃CF=CC₂H₅C₄₃F₄₉, CF₃CF=CC₂H₅C₄₅F₅₁, CF₃CF=CC₂H₅C₄₇F₅₃, CF₃CF=CC₂H₅C₄₉F₅₅, CF₃CF=CC₂H₅C₅₁F₅₇, CF₃CF=CC₂H₅C₅₃F₅₉, CF₃CF=CC₂H₅C₅₅F₆₁, CF₃CF=CC₂H₅C₅₇F₆₃, CF₃CF=CC₂H₅C₅₉F₆₅, CF₃CF=CC₂H₅C₆₁F₆₇, CF₃CF=CC₂H₅C₆₃F₆₉, CF₃CF=CC₂H₅C₆₅F₇₁, CF₃CF=CC₂H₅C₆₇F₇₃, CF₃CF=CC₂H₅C₆₉F₇₅, CF₃CF=CC₂H₅C₇₁F₇₇, CF₃CF=CC₂H₅C₇₃F₇₉, CF₃CF=CC₂H₅C₇₅F₈₁, CF₃CF=CC₂H₅C₇₇F₈₃, CF₃CF=CC₂H₅C₇₉F₈₅, CF₃CF=CC₂H₅C₈₁F₈₇, CF₃CF=CC₂H₅C₈₃F₈₉, CF₃CF=CC₂H₅C₈₅F₉₁, CF₃CF=CC₂H₅C₈₇F₉₃, CF₃CF=CC₂H₅C₈₉F₉₅, CF₃CF=CC₂H₅C₉₁F₉₇, CF₃CF=CC₂H₅C₉₃F₉₉, CF₃CF=CC₂H₅C₉₅F₁₀₁, CF₃CF=CC₂H₅C₉₇F₁₀₃, CF₃CF=CC₂H₅C₉₉F₁₀₅, CF₃CF=CC₂H₅C₁₀₁F₁₀₇, CF₃CF=CC₂H₅C₁₀₃F₁₀₉, CF₃CF=CC₂H₅C₁₀₅F₁₁₁, CF₃CF=CC₂H₅C₁₀₇F₁₁₃, CF₃CF=CC₂H₅C₁₀₉F₁₁₅, CF₃CF=CC₂H₅C₁₁₁F₁₁₇, CF₃CF=CC₂H₅C₁₁₃F₁₁₉, CF₃CF=CC₂H₅C₁₁₅F₁₂₁, CF₃CF=CC₂H₅C₁₁₇F₁₂₃, CF₃CF=CC₂H₅C₁₁₉F₁₂₅, CF₃CF=CC₂H₅C₁₂₁F₁₂₇, CF₃CF=CC₂H₅C₁₂₃F₁₂₉, CF₃CF=CC₂H₅C₁₂₅F₁₃₁, CF₃CF=CC₂H₅C₁₂₇F₁₃₃, CF₃CF=CC₂H₅C₁₂₉F₁₃₅, CF₃CF=CC₂H₅C₁₃₁F₁₃₇, CF₃CF=CC₂H₅C₁₃₃F₁₃₉, CF₃CF=CC₂H₅C₁₃₅F₁₄₁, CF₃CF=CC₂H₅C₁₃₇F₁₄₃, CF₃CF=CC₂H₅C₁₃₉F₁₄₅, CF₃CF=CC₂H₅C₁₄₁F₁₄₇, CF₃CF=CC₂H₅C₁₄₃F₁₄₉, CF₃CF=CC₂H₅C₁₄₅F₁₅₁, CF₃CF=CC₂H₅C₁₄₇F₁₅₃, CF₃CF=CC₂H₅C₁₄₉F₁₅₅, CF₃CF=CC₂H₅C₁₅₁F₁₅₇, CF₃CF=CC₂H₅C₁₅₃F₁₅₉, CF₃CF=CC₂H₅C₁₅₅F₁₆₁, CF₃CF=CC₂H₅C₁₅₇F₁₆₃, CF₃CF=CC₂H₅C₁₅₉F₁₆₅, CF₃CF=CC₂H₅C₁₆₁F₁₆₇, CF₃CF=CC₂H₅C₁₆₃F₁₆₉, CF₃CF=CC₂H₅C₁₆₅F₁₇₁, CF₃CF=CC₂H₅C₁₆₇F₁₇₃, CF₃CF=CC₂H₅C₁₆₉F₁₇₅, CF₃CF=CC₂H₅C₁₇₁F₁₇₇, CF₃CF=CC₂H₅C₁₇₃F₁₇₉, CF₃CF=CC₂H₅C₁₇₅F₁₈₁, CF₃CF=CC₂H₅C₁₇₇F₁₈₃, CF₃CF=CC₂H₅C₁₇₉F₁₈₅, CF₃CF=CC₂H₅C₁₈₁F₁₈₇, CF₃CF=CC₂H₅C₁₈₃F₁₈₉, CF₃CF=CC₂H₅C₁₈₅F₁₉₁, CF₃CF=CC₂H₅C₁₈₇F₁₉₃, CF₃CF=CC₂H₅C₁₈₉F₁₉₅, CF₃CF=CC₂H₅C₁₉₁F₁₉₇, CF₃CF=CC₂H₅C₁₉₃F₁₉₉, CF₃CF=CC₂H₅C₁₉₅F₂₀₁, CF₃CF=CC₂H₅C₁₉₇F₂₀₃, CF₃CF=CC₂H₅C₁₉₉F₂₀₅, CF₃CF=CC₂H₅C₂₀₁F₂₀₇, CF₃CF=CC₂H₅C₂₀₃F₂₀₉, CF₃CF=CC₂H₅C₂₀₅F₂₁₁, CF₃CF=CC₂H₅C₂₀₇F₂₁₃, CF₃CF=CC₂H₅C₂₀₉F₂₁₅, CF₃CF=CC₂H₅C₂₁₁F₂₁₇, CF₃CF=CC₂H₅C₂₁₃F₂₁₉, CF₃CF=CC₂H₅C₂₁₅F₂₂₁, CF₃CF=CC₂H₅C₂₁₇F₂₂₃, CF₃CF=CC₂H₅C₂₁₉F₂₂₅, CF₃CF=CC₂H₅C₂₂₁F₂₂₇, CF₃CF=CC₂H₅C₂₂₃F₂₂₉, CF₃CF=CC₂H₅C₂₂₅F₂₃₁, CF₃CF=CC₂H₅C₂₂₇F₂₃₃, CF₃CF=CC₂H₅C₂₂₉F₂₃₅, CF₃CF=CC₂H₅C₂₃₁F₂₃₇, CF₃CF=CC₂H₅C₂₃₃F₂₃₉, CF₃CF=CC₂H₅C₂₃₅F₂₄₁, CF₃CF=CC₂H₅C₂₃₇F₂₄₃, CF₃CF=CC₂H₅C₂₃₉F₂₄₅, CF₃CF=CC₂H₅C₂₄₁F₂₄₇, CF₃CF=CC₂H₅C₂₄₃F₂₄₉, CF₃CF=CC₂H₅C₂₄₅F₂₅₁, CF₃CF=CC₂H₅C₂₄₇F₂₅₃, CF₃CF=CC₂H₅C₂₄₉F₂₅₅, CF₃CF=CC₂H₅C₂₅₁F₂₅₇, CF₃CF=CC₂H₅C₂₅₃F₂₅₉, CF₃CF=CC₂H₅C₂₅₅F₂₆₁, CF₃CF=CC₂H₅C₂₅₇F₂₆₃, CF₃CF=CC₂H₅C₂₅₉F₂₆₅, CF₃CF=CC₂H₅C₂₆₁F₂₆₇, CF₃CF=CC₂H₅C₂₆₃F₂₆₉, CF₃CF=CC₂H₅C₂₆₅F₂₇₁, CF₃CF=CC₂H₅C₂₆₇F₂₇₃, CF₃CF=CC₂H₅C₂₆₉F₂₇₅, CF₃CF=CC₂H₅C₂₇₁F₂₇₇, CF₃CF=CC₂H₅C₂₇₃F₂₇₉, CF₃CF=CC₂H₅C₂₇₅F₂₈₁, CF₃CF=CC₂H₅C₂₇₇F₂₈₃, CF₃CF=CC₂H₅C₂₇₉F₂₈₅, CF₃CF=CC₂H₅C₂₈₁F₂₈₇, CF₃CF=CC₂H₅C₂₈₃F₂₈₉, CF₃CF=CC₂H₅C₂₈₅F₂₉₁, CF₃CF=CC₂H₅C₂₈₇F₂₉₃, CF₃CF=CC₂H₅C₂₈₉F₂₉₅, CF₃CF=CC₂H₅C₂₉₁F₂₉₇, CF₃CF=CC₂H₅C₂₉₃F₂₉₉, CF₃CF=CC₂H₅C₂₉₅F₃₀₁, CF₃CF=CC₂H₅C₂₉₇F₃₀₃, CF₃CF=CC₂H₅C₂₉₉F₃₀₅, CF₃CF=CC₂H₅C₃₀₁F₃₀₇, CF₃CF=CC₂H₅C₃₀₃F₃₀₉, CF₃CF=CC₂H₅C₃₀₅F₃₁₁, CF₃CF=CC₂H₅C₃₀₇F₃₁₃, CF₃CF=CC₂H₅C₃₀₉F₃₁₅, CF₃CF=CC₂H₅C₃₁₁F₃₁₇, CF₃CF=CC₂H₅C₃₁₃F₃₁₉, CF₃CF=CC₂H₅C₃₁₅F₃₂₁, CF₃CF=CC₂H₅C₃₁₇F₃₂₃, CF₃CF=CC₂H₅C₃₁₉F₃₂₅, CF₃CF=CC₂H₅C₃₂₁F₃₂₇, CF₃CF=CC₂H₅C₃₂₃F₃₂₉, CF₃CF=CC₂H₅C₃₂₅F₃₃₁, CF₃CF=CC₂H₅C₃₂₇F₃₃₃, CF₃CF=CC₂H₅C₃₂₉F₃₃₅, CF₃CF=CC₂H₅C₃₃₁F₃₃₇, CF₃CF=CC₂H₅C₃₃₃F₃₃₉, CF₃CF=CC₂H₅C₃₃₅F₃₄₁, CF₃CF=CC₂H₅C₃₃₇F₃₄₃, CF₃CF=CC₂H₅C₃₃₉F₃₄₅, CF₃CF=CC₂H₅C₃₄₁F₃₄₇, CF₃CF=CC₂H₅C₃₄₃F₃₄₉, CF₃CF=CC₂H₅C₃₄₅F₃₅₁, CF₃CF=CC₂H₅C₃₄₇F₃₅₃, CF₃CF=CC₂H₅C₃₄₉F₃₅₅, CF₃CF=CC₂H₅C₃₅₁F₃₅₇, CF₃CF=CC₂H₅C₃₅₃F₃₅₉, CF₃CF=CC₂H₅C₃₅₅F₃₆₁, CF₃CF=CC₂H₅C₃₅₇F₃₆₃, CF₃CF=CC₂H₅C₃₅₉F₃₆₅, CF₃CF=CC₂H₅C₃₆₁F₃₆₇, CF₃CF=CC₂H₅C₃₆₃F₃₆₉, CF₃CF=CC₂H₅C₃₆₅F₃₇₁, CF₃CF=CC₂H₅C₃₆₇F₃₇₃, CF₃CF=CC₂H₅C₃₆₉F₃₇₅, CF₃CF=CC₂H₅C₃₇₁F₃₇₇, CF₃CF=CC₂H₅C₃₇₃F₃₇₉, CF₃CF=CC₂H₅C₃₇₅F₃₈₁, CF₃CF=CC₂H₅C₃₇₇F₃₈₃, CF₃CF=CC₂H₅C₃₇₉F₃₈₅, CF₃CF=CC₂H₅C₃₈₁F₃₈₇, CF₃CF=CC₂H₅C₃₈₃F₃₈₉, CF₃CF=CC₂H₅C₃₈₅F₃₉₁, CF₃CF=CC₂H₅C₃₈₇F₃₉₃, CF₃CF=CC₂H₅C₃₈₉F₃₉₅, CF₃CF=CC₂H₅C₃₉₁F₃₉₇, CF₃CF=CC₂H₅C₃₉₃F₃₉₉, CF₃CF=CC₂H₅C₃₉₅F₄₀₁, CF₃CF=CC₂H₅C₃₉₇F₄₀₃, CF₃CF=CC₂H₅C₃₉₉F₄₀₅, CF₃CF=CC₂H₅C₄₀₁F₄₀₇, CF₃CF=CC₂H₅C₄₀₃F₄₀₉, CF₃CF=CC₂H₅C₄₀₅F₄₁₁, CF₃CF=CC₂H₅C₄₀₇F₄₁₃, CF₃CF=CC₂H₅C₄₀₉F₄₁₅, CF₃CF=CC₂H₅C₄₁₁F₄₁₇, CF₃CF=CC₂H₅C₄₁₃F₄₁₉, CF₃CF=CC₂H₅C₄₁₅F₄₂₁, CF₃CF=CC₂H₅C₄₁₇F₄₂₃, CF₃CF=CC₂H₅C₄₁₉F₄₂₅, CF₃CF=CC₂H₅C₄₂₁F₄₂₇, CF₃CF=CC₂H₅C₄₂₃F₄₂₉, CF₃CF=CC₂H₅C₄₂₅F₄₃₁, CF₃CF=CC₂H₅C₄₂₇F₄₃₃, CF₃CF=CC₂H₅C₄₂₉F₄₃₅, CF₃CF=CC₂H₅C₄₃₁F₄₃₇, CF₃CF=CC₂H₅C₄₃₃F₄₃₉, CF₃CF=CC₂H₅C₄₃₅F₄₄₁, CF₃CF=CC₂H₅C₄₃₇F₄₄₃, CF₃CF=CC₂H₅C₄₃₉F₄₄₅, CF₃CF=CC₂H₅C₄₄₁F₄₄₇, CF₃CF=CC₂H₅C₄₄₃F₄₄₉, CF₃CF=CC₂H₅C₄₄₅F₄₅₁, CF₃CF=CC₂H₅C₄₄₇F₄₅₃, CF₃CF=CC₂H₅C₄₄₉F₄₅₅, CF₃CF=CC₂H₅C₄₅₁F₄₅₇, CF₃CF=CC₂H₅C₄₅₃F₄₅₉, CF₃CF=CC₂H₅C₄₅₅F₄₆₁, CF₃CF=CC₂H₅C₄₅₇F₄₆₃, CF₃CF=CC₂H₅C₄₅₉F₄₆₅, CF₃CF=CC₂H₅C₄₆₁F₄₆₇, CF₃CF=CC₂H₅C₄₆₃F₄₆₉, CF₃CF=CC₂H₅C₄₆₅F₄₇₁, CF₃CF=CC₂H₅C₄₆₇F₄₇₃, CF₃CF=CC₂H₅C₄₆₉F₄₇₅, CF₃CF=CC₂H₅C₄₇₁F₄₇₇, CF₃CF=CC₂H₅C₄₇₃F₄₇₉, CF₃CF=CC₂H₅C₄₇₅F₄₈₁, CF₃CF=CC₂H₅C₄₇₇F₄₈₃, CF₃CF=CC₂H₅C₄₇₉F₄₈₅, CF₃CF=CC₂H₅C₄₈₁F₄₈₇, CF₃CF=CC₂H₅C₄₈₃F₄₈₉, CF₃CF=CC₂H₅C₄₈₅F₄₉₁, CF₃CF=CC₂H₅C₄₈₇F₄₉₃, CF₃CF=CC₂H₅C₄₈₉F₄₉₅, CF₃CF=CC₂H₅C₄₉₁F₄₉₇, CF₃CF=CC₂H₅C₄₉₃F₄₉₉, CF₃CF=CC₂H₅C₄₉₅F₅₀₁, CF₃CF=CC₂H₅C₄₉₇F₅₀₃, CF₃CF=CC₂H₅C₄₉₉F₅₀₅, CF₃CF=CC₂H₅C₅₀₁F₅₀₇, CF₃CF=CC₂H₅C₅₀₃F₅₀₉, CF₃CF=CC₂H₅C₅₀₅F₅₁₁, CF₃CF=CC₂H₅C₅₀₇F₅₁₃, CF₃CF=CC₂H₅C₅₀₉F₅₁₅, CF₃CF=CC₂H₅C₅₁₁F₅₁₇, CF₃CF=CC₂H₅C₅₁₃F₅₁₉, CF₃CF=CC₂H₅C₅₁₅F₅₂₁, CF₃CF=CC₂H₅C₅₁₇F₅₂₃, CF₃CF=CC₂H₅C₅₁₉F₅₂₅, CF₃CF=CC₂H₅C₅₂₁F₅₂₇, CF₃CF=CC₂H₅C₅₂₃F₅₂₉, CF₃CF=CC₂H₅C₅₂₅F₅₃₁, CF₃CF=CC₂H₅C₅₂₇F₅₃₃, CF₃CF=CC₂H₅C₅₂₉F₅₃₅, CF₃CF=CC₂H₅C₅₃₁F₅₃₇, CF₃CF=CC₂H₅C₅₃₃F₅₃₉, CF₃CF=CC₂H₅C₅₃₅F₅₄₁, CF₃CF=CC₂H₅C₅₃₇F₅₄₃, CF₃CF=CC₂H₅C₅₃₉F₅₄₅, CF₃CF=CC₂H₅C₅₄₁F₅₄₇, CF₃CF=CC₂H₅C₅₄₃F₅₄₉, CF₃CF=CC₂H₅C₅₄₅F₅₅₁, CF₃CF=CC₂H₅C₅₄₇F₅₅₃, CF₃CF=CC₂H₅C₅

〔0027〕本発明で使用する分子中に二重結合を二つ有する一般式(3)：

C.E.H. (3)

感應

表される化合物として、具体的には、

持つ化合物
CF₃-CF(CF₃)₂-CF₃ CF₃-CH(CF₃)₂-CF₃ CF₃-CH₂-CF(CF₃)₂-CF₃ CF₃-CH₂-CH₂-CF(CF₃)₂-CF₃

$\text{CH}_2=\text{CRF=CF}_2$, $\text{CH}_2=\text{CNR=CF}_2$, CHN=CRF=CF_2 , $\text{CH}_2=\text{CNR=}$
 $=\text{CF}_2$

$$\text{CF}_2=\text{C}\equiv\text{C}\text{F}_2, \text{CF}_2=\text{CH}\text{CF}_2, \text{CF}=\text{CF}_2, \text{CF}_2=\text{C}\equiv\text{C}\text{H}\text{CF}_2=\text{CF}_2, \text{CF}_2=\text{CHCF}_2, \text{CH}\equiv\text{CF}_2, \text{CF}_2=\text{CFCH}_2, \text{CF}=\text{CF}_2, \text{CF}_2=\text{CFCF}_2, \text{CF}_2$$

$$\text{H} \quad 50 \quad \text{CF=CF}_2, \quad \text{CF}_2=\text{CHCF}_2, \quad \text{CF}_2\text{CF=CF}_2, \quad \text{CF}_2=\text{CFCHFCF}_2, \quad \text{CH=CF}_2$$

$\text{CF}_2=\text{CHCHFCF}_2$, $\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CHCF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CH=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFC}$
 H_2CF_2 , $\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCHFCF}=CF_2$ など、好ましくは、
 $\text{CF}_2=\text{CFCF=CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2$, $\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CF=CF}_2$
 が例示される；

(2)二重結合に直接結合したCF, CF部分と二重結合二つ持つ化合物

CF_3 , $\text{CF}=\text{CFCF=CF}_2$, CF_3 , $\text{CF}=\text{CHCF=CF}_2$, CF_3 , CH=CFCF=CF_2 , CF , $\text{CF}=\text{CHCH=CF}_2$, CF_3 , CH=CFCH=CF_2 , CF_3 , $\text{CF}=\text{CFCF=CFCF}_3$, CF , $\text{CF}=\text{CHCF=CFCF}_3$, CF_3 , CH=CFCF=CFCF_3 , CF_3 , $\text{CF}=\text{CHCH=CFCF}_3$, CF_3 , CH=CHCF=CFCF_3 , CF_3 , CH=CFCF=CHCF_3 , $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2$, $\text{CF}=\text{FCFC}_3$, $\text{CF}_2=\text{CHCF}_2$, $\text{CF}=\text{CFCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2$, $\text{CF}=\text{CFCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CHCF}_2$, $\text{CF}=\text{CHCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFCHFCF=CHCF}_3$, CF_3 , $\text{CF}=\text{C(CF}_3\text{)CF=CF}_2$, CF_3 , $\text{CF}=\text{C(CF}_3\text{)CH=CF}_2$, CF_3 , $\text{CH=C(CF}_3\text{)CF=CF}_2$, CF_3 , $\text{CF}=\text{C(CF}_3\text{)CF=CF}_2$ など、好ましくは CF_3 , $\text{CF}=\text{CFCF=CF}_2$ 、 CF_3 , $\text{CF}=\text{CFCF=CFCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2$, $\text{CF}=\text{CFCF}_3$, CF_3 , $\text{CF}=\text{C(CF}_3\text{)CF=CF}_2$ が例示される；

(3)主鎖から分岐したバーフロロメチル基- CF_3 を有する二重結合を二つ持つ化合物

$\text{CF}_2=\text{C(CF}_3\text{)CF=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C(CF}_3\text{)CH=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C(CHF}_2\text{)CF}$
 $=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C(CHF}_2\text{)CH=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C(CH}_2\text{F)CF=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C(CF}_3\text{)C(CF}_3\text{)=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C(CHF}_2\text{)C}$
 $(\text{CHF}_2\text{)=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C(CH}_2\text{F)C(CF}_3\text{)=CF}_2$
 $\text{CF}_2=\text{CFCF(CF}_3\text{)CF=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CHCF(CF}_3\text{)CF=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CF}$
 $\text{CH(CF}_3\text{)CF=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCF(CF}_3\text{)CH=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CHCH(CF}_3\text{)CF=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CHCF(CF}_3\text{)CH=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCF(CF}_3\text{)CH=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CHCF}_2$, $\text{C(CF}_3\text{)=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CHCF}_2$, $\text{C(CF}_3\text{)=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2$, $\text{C(CF}_3\text{)=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C(CF}_3\text{)C(CF}_3\text{)=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCF(CF}_3\text{)CF=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C(CF}_3\text{)CH=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}($
 $\text{CH}_2\text{F})$ など、好ましくは $\text{CF}_2=\text{C(CF}_3\text{)CF=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C(CF}_3\text{)C(CF}_3\text{)=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCF(CF}_3\text{)CF=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C(CF}_3\text{)CH=CF}_2$ が例示される；

(4)バーフロロメチル基- CF_3 よりも大きい基を有する二重結合を二つ持つ化合物

CF_3 , CF_2 , $\text{CF}=\text{CFCF=CF}_2$, CF_3 , CF_2 , $\text{CF}=\text{CHCF=CF}_2$, CF_3 , CF_2 , $\text{CF}=\text{CFC}$
 H=CF_2 , CF_3 , CF_2 , $\text{CF}=\text{CHCH=CF}_2$, CF_3 , CF_2 , CH=CHCF=CF_2 , CF_3 , CF , CH=CFCH=CF_2 , $\text{CF}_2=\text{C(CF}_2\text{CF}_3\text{)CF=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C(CF}_2\text{CF}_3\text{)CH=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C(CHFCF}_3\text{)CF=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C(CHFCF}_3\text{)CH=CF}_2$ など、好ましくは CF_3 , CF_2 , $\text{CF}=\text{CFCF=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C(CF}_2\text{CF}_3\text{)CF=CF}_2$ が例示される。

[0028]一般式(3)の好ましい化合物において、fは4~7の整数、特に好ましくは4~6である。

[0029]gは1~12の整数、特に好ましくは3~12である。

[0030]hは0~11の整数、特に好ましくは0~4である。

[0031]本発明において、二重結合を二つ有する好ましい化合物は、炭素数が5以下の

(1)バーフロロメチル基- CF_3 を有しない二重結合を二つ

持つ化合物

$\text{CF}_2=\text{CFCF=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CHCF=CF}_2$, CHF=CFCF=CF_2 , $\text{CF}_2=\text{CHCH=CF}_2$

$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2$, $\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CHCF}_2$, $\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCHFCF=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CHCF}_2$, CH=CF_2 , $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2$, $\text{CF}=\text{CF}_2$,

(2)二重結合に直接結合したCF, CF部分と二重結合二つ持つ化合物

CF_3 , $\text{CF}=\text{CFCF=CF}_2$, CF_3 , $\text{CF}=\text{CHCF=CF}_2$, CF_3 , CH=CFCF=CF_2 , CF_3 , $\text{CF}=\text{CHCH=CF}_2$, CF_3 , CH=CFCH=CF_2 ,

(3)主鎖から分岐したバーフロロメチル基- CF_3 を有する二重結合を二つ持つ化合物

$\text{CF}_2=\text{C(CF}_3\text{)CF=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C(CF}_3\text{)CH=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C(CHF}_2\text{)CF}$
 $=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C(CHF}_2\text{)CH=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C(CH}_2\text{F)CF=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C(CF}_3\text{)C(CF}_3\text{)=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C(CHF}_2\text{)C}$
 $(\text{CHF}_2\text{)=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C(CH}_2\text{F)C(CF}_3\text{)=CF}_2$

(2)二重結合に直接結合したCF, CF部分と二重結合二つ持つ化合物

CF_3 , $\text{CF}=\text{CFCF=CF}_2$, CF_3 , $\text{CF}=\text{CHCF=CF}_2$, CF_3 , CH=CFCF=CF_2 , CF_3 , $\text{CF}=\text{CHCH=CF}_2$

(3)主鎖から分岐したバーフロロメチル基- CF_3 を有する二重結合を二つ持つ化合物

$\text{CF}_2=\text{C(CF}_3\text{)CF=CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C(CF}_3\text{)CH=CF}_2$

最も特に好ましくは CF_3 , $\text{CF}=\text{CFCF=CF}_2$ 及び／又は $\text{CF}_2=\text{CFCF=CF}_2$ である。

[0032]本発明で使用する他の成膜ガスは、フッ素と炭素で基本骨格を形成し三重結合- $\text{C}\equiv\text{C}-$ 構造を有しながら、フッ素と炭素以外の原子を含んでも良い化合物の少なくとも1種(以下、「成膜ガス成分」ということがある)を含むものであり好ましくは一般式(4)：

$\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CZ}$ (4)

(Zは前記に定義されたとおりである。)で表される化合物の少なくとも1種からなる。好ましい一般式(4)の化合物としては、具体的には、

$\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CF}$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_2\text{C}$
 F_2CF_3 , $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF(CF}_3\text{)CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CC(CF}_3\text{)}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CC}_4$
 F_9 , $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CI}$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCHF}_2$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{F}$,
 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCHFCF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CC}$
 HFCF_2CF_3 , $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_2\text{CHFCF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCHFCF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CHFCF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$

などが例示される一般式(4)の化合物において、iは1~4の整数、好ましくは1~2である。jは0~9の整数、好ましくは3~7である。kは0~9の整数、好ましくは0~5である。

[0033]特に好ましい一般式(4)の化合物としては、具体的には、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CF}$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_2\text{CHFCF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCH(CF}_3\text{)CF}_3$

が例示される

本発明の成膜ガスは、希ガス、不活性ガス、NH₃、H₂、炭化水素、O₂、含酸素化合物、ハロゲン化合物、HFC(Hydrofluorocarbon)及び二重結合を持つPFC(perfluorocarbon)ガスからなる群から選ばれる少なくとも1種（以下、「併用ガス成分」ということがある）を混合して使用することができる。

【0034】具体的には、He、Ne、Ar、Xe、Krなどの希ガス；N₂などの不活性ガス；O₂；CO、CO₂などの含酸素化合物ガス；CF₃I、CF₃CF₂I、(CF₃)₂CFI、CF₃CF₂CF₂I、CF₃Br、CF₃CF₂Br、(CF₃)₂CFBr、CF₃CF₂CF₂Br、CF₃Cl、C₁F₃CF₂Cl、(CF₃)₂CFCl、CF₃CF₂CF₂Cl、CF₂=CFI、CF₂=CFC₁、CF₂=CFC₂、CF₂=CFC₃、CF₂=CFC₄、CF₂=CFC₅、CF₂=CFC₆、CF₂=CFC₇、CF₂=CFC₈、CF₂=CFC₉、CF₂=CFC₁₀、CF₂=CFC₁₁、CF₂=CFC₁₂、CF₂=CFC₁₃、CF₂=CFC₁₄、CF₂=CFC₁₅、CF₂=CFC₁₆、CF₂=CFC₁₇、CF₂=CFC₁₈、CF₂=CFC₁₉、CF₂=CFC₂₀、CF₂=CFC₂₁、CF₂=CFC₂₂、CF₂=CFC₂₃、CF₂=CFC₂₄、CF₂=CFC₂₅、CF₂=CFC₂₆、CF₂=CFC₂₇、CF₂=CFC₂₈、CF₂=CFC₂₉、CF₂=CFC₃₀などからなるハロゲン化合物；及びCH₂F₂、CHF₃、CHF₂、CF₃CHF₂、CHF₂CHF₂、CF₃CH₂F、CHF₂CH₂F、CF₃CH₃、CH₂CH₂CH₂F、CF₃CHFCF₃、CHF₂CF₂CHF₂、CF₃CF₂CH₂F、CF₂CHFCF₂、CF₃CH₂CF₃、CH₂CH₂CH₂CF₃、CH₂CH₂CH₂CH₂CF₃、CF₂CH=CHF、CH₂=CF₂、CH₂=CHF、CF₃CH=CF₂、CF₃CH=CH₂、CH₂CF=CH₂などからなるHFC(Hydrofluorocarbon)ガス及び、CF₂=CF₂、CF₄、C₂F₆、C₂F₁₀、C-C₄F₈、C-C₅F₁₀などからなる単結合及び二重結合を持つPFC(perfluorocarbon)ガスからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の併用ガス成分を成膜ガス成分と混合して使用しても良い。

【0035】He、Ne、Ar、Xe、Krなどの希ガスは、プラズマの電子温度、電子密度を変化させることができ、また、希釈効果もある。この様な希ガスを併用することにより、フルオロカーボンラジカルやフルオロカーボンイオンのバランスをコントロールして、プラズマ成膜の適正な条件を決めることができる。

【0036】N₂、H₂、NH₃を併用することで、低誘電率膜の成膜において良好な成膜形状が得られる。

【0037】炭化水素とHFCは、プラズマ中で炭素成分が多いポリマー膜を、堆積させ密着性を向上させる。

【0038】含酸素化合物は、CO、CO₂や(CF₃)₂C=Oなどのケトンやアセトン、CF₃CFOCF₃などのエボキサイド、CF₃OCF₃などのエーテルのような酸素を含んだ化合物を意味する。これらの酸素化合物やO₂を併用することで、プラズマ中で高分子ラジカルを分解でき、ラジカル量を制御した堆積膜の形成が可能になる。

【0039】ハロゲン化合物とはCF₃I、CF₃CF₂I、(CF₃)₂CFI、CF₃CF₂CF₂I、CF₃Br、CF₃CF₂Br、(CF₃)₂CFBr、CF₃CF₂CF₂Br、CF₃Cl、CF₃CF₂Cl、(CF₃)₂CFCl、CF₃CF₂CF₂Cl、CF₂=CFI、CF₂=CFC₁、CF₂=CFC₂、CF₂=CFC₃、CF₂=CFC₄、CF₂=CFC₅、CF₂=CFC₆、CF₂=CFC₇、CF₂=CFC₈、CF₂=CFC₉、CF₂=CFC₁₀、CF₂=CFC₁₁、CF₂=CFC₁₂、CF₂=CFC₁₃、CF₂=CFC₁₄、CF₂=CFC₁₅、CF₂=CFC₁₆、CF₂=CFC₁₇、CF₂=CFC₁₈、CF₂=CFC₁₉、CF₂=CFC₂₀、CF₂=CFC₂₁、CF₂=CFC₂₂、CF₂=CFC₂₃、CF₂=CFC₂₄、CF₂=CFC₂₅、CF₂=CFC₂₆、CF₂=CFC₂₇、CF₂=CFC₂₈、CF₂=CFC₂₉、CF₂=CFC₃₀などの化合物のようにフルオロカーボン分子中のフッ素が、臭素、ヨウ素などと置換された化合物とする。フルオロカーボン分子中のフッ素を、塩素、臭素、ヨウ素に置換することにより、結合が弱くなるので高い電子密度と低い電子温度のプラズマを発生しやすく

なる。電子密度が高いほどイオン密度も高くなりラジカル発生量が増大する。電子温度が低く抑えられると過剰な解離を抑制でき、フルオロカーボンポリマー膜堆積に必要なCF₂ラジカルなどを得やすくなる。この様な効果が最も大きいのがヨウ素化合物である。特開平11-340211号公報、Jpn.J.Appl.Rhys. Vol.39 (2000) pp1583-1596などに示されているように、該ヨウ素化合物は低い電子温度のままで電子密度を上げやすい。

【0040】本発明の成膜ガスとして、成膜ガス成分と併用ガス成分からなる混合ガスを使用する場合、通常、成膜ガス成分の少なくとも1種を流量比10%程度以上、併用ガス成分の少なくとも1種を流量比90%程度以下使用する。好ましくは成膜ガス成分の少なくとも1種を流量比20～99%程度、併用ガス成分の少なくとも1種のガスを流量比1～80%程度使用する。好ましい併用ガス成分は、Ar、N₂、O₂、CO、CH₄、C₂H₆及びCH₂F₂、CF₃CF₂Iからなる群から選ばれる少なくとも1種である。

好ましい成膜条件を以下に示す：

*放電電力200～3000W、好ましくは400～2000W；

*バイアス電力0～1000W、好ましくは0～100W；

*圧力100mTorr以下、好ましくは2～50mTorr；

*電子密度10⁹～10¹³ c m⁻³好ましくは10¹⁰～10¹² c m⁻³

*電子温度2～9eV好ましくは3～7eV

*ウェハー温度-40～100°C、好ましくは-30～50°C。

*チャンバー壁温度-30～300°C、好ましくは、20～200°C

放電電力とバイアス電力はチャンバーの大きさや電極の大きさで異なる。小口径ウェハー用の誘導結合プラズマ(ICP)CVD装置(チャンバー容積3500cm³)でフルオロカーボンポリマー膜を成膜する際のこれら的好ましい成膜条件は

*放電電力200～1000W、好ましくは300～600W

*バイアス電力0～500W、好ましくは0～100Wである。

【0041】なお、ウェハーが大口径化するとこれらの値も大きくなる。

【0042】本発明の成膜ガスを用いて成膜する場合、好ましい膜表面粗さR_aは0.1～10nm、好ましくは0.1～4nm；好ましい膜密度は1～4a.u.、好ましくは2～3a.u.；好ましい膜堆積速度は200～2000nm/min、好ましくは200～1000nm/minである。

【0043】

【発明の効果】該成膜ガスは、①二重結合をひとつ有する分子構造、②単結合を介して二重結合を二つ有する分子構造、③三重結合を有する分子構造を持つガスに分類できる。以下にこれらの特徴を述べる。二重結合をひとつ有する分子構造を持つ成膜ガス、特にCF₃CF、CF₂フラグメント有するものは、高密度で平坦なフルオロカーボンポリマー膜を形成する特徴を持っている。単結合を介して二重結合を二つ有する分子構造を持つ成膜ガスでは密度

の小さいフルオロカーボンポリマー膜を形成する。ただし、 CF_3CF 部分を有するとその分膜密度は多少高くなる。三重結合を有する分子構造を持つガスでは、 CF_3C フラグメントに由来する密度が高く平坦な膜と $\text{C}\equiv\text{C}$ 由来する炭素濃度の高い膜の両方の性質を混ぜ合わせたフルオロカーボンポリマー膜を形成する。

【0044】これらの①～③の3種類の成膜ガスを単独あるいは混合で使用することにより、表面の粗さや膜の密度を制御したフルオロカーボンポリマー膜を形成できる。これらの成膜ガスの特徴の詳細を以下に示す。本発明の成膜ガスにおいて、分子中に水素Hやメチル基(-CH₃)を含む本発明の成膜ガスは、プラズマ中で発生したHがフッ素FをHFとして除去し、炭素濃度の高いフルオロカーボン膜を形成する。また、Hを含んだガスは分子量が小さいため、プラズマCVD装置にガスとして供給しやすい利点もある。Hを含むことにより、被堆積面との密着性も良くなる。フルオロカーボン分子中のフッ素が、臭素、ヨウ素などと置換された化合物では、フルオロカーボン分子中のフッ素を、塩素、臭素、ヨウ素に置換することにより、結合が弱くなるので高い電子密度と低い電子温度のプラズマを発生しやすくなる。電子密度が高いほどラジカル量が多くなり、電子温度が低く抑えられると過剰な解離を抑制でき、成膜に必要な CF_2 ラジカルや高分子ラジカルなどを得やすくなる。この様な効果が*

	CF	CF_2 ($\times 10^6 \text{ cm}^3$)	CF_3	膜表面粗さ Ra(nm)	膜密度 (a.u.)	膜堆積速度 (nm/min)
c C_2F_5	5.5	15	50	1.8	2.3	259
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$	3.5	6	40	0.8	2.5	285
$\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$	2.5	6	25	1.4	2.4	243
$\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{CF}_2$	2	3	8	2.8	1.7	262
$\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}=\text{CF}_2$	3	9	30	6.1	1.9	317

【0047】 $\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}=\text{CF}_2$ のガスプラズマでは CF_3^+ イオンの比率が高い。 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}=\text{CF}_2$ が CF_3CF フラグメントを有しているため $\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{CF}_2$ よりも CF_3^+ を発生しやすく、 CF_3CF フラグメントに由来するラジカルにより密度の高いフルオロカーボンポリマー膜を堆積させる。同じ $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ より CF_3^+ が少ないことから、C※

*最も大きいのがヨウ素である。しかし、分子量が大きくなるので、ガスとして供給しにくくならない程度の量を置換するのが望ましい。この種の置換は低分子の成膜ガスにおいて有効である。

【0045】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いてより詳細に説明する。

実施例1

実際に誘導結合プラズマ(ICP)において、ICP放電電力600W、圧力3mTorr、電子密度 $8\times 10^{10} - 2\times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 、電子温度5～7eVの成膜条件で堆積させたフルオロカーボンポリマー膜の表面粗さRa(平均面からの偏差nm)と密度をAFMおよびFT-IRで測定した。表1に、これらの測定結果をc C_2F_5 およびc C_2F_6 (構造 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$)の結果と比較して示した。FT-IRの吸光度はSEMで測定したそれぞれのフルオロカーボン膜の膜厚で規格化した。この値(任意単位、a.u.(arbitrary unit))は膜厚10Å(10原子層以下)中の結合数の比を示しており、これを膜密度として見積もることができる。また、表1にはプラズマ中の CF_x ($x=1-3$)ラジカル量とフルオロカーボンポリマー膜の堆積速度も示した。

【0046】

【表1】

※ $\text{F}_3\text{CF}=\text{CFCF}=\text{CF}_2$ は $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}$ と CF_2 に優先的に開裂している。また、これらのガスプラズマで形成されるフルオロカーボンポリマー膜は密度が小さく、粗い表面を有し、膜堆積速度も大きい。 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}$ 、 $\text{CFCF}=\text{CF}_2$ に由来する高分子ラジカルが多いことを示している。

フロントページの続き

(72)発明者 青山 博一
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

F ターム(参考) 4K030 AA04 AA11 BA35 FA04 LA02
LA18
5F058 AA10 AC10 AF02 AH02 AH03